

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-278861

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl. C08G 18/38
C08G 18/16
C08G 18/76
C08J 9/02
C08J 9/14
/(C08G 18/38
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : 08-091093 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing : 12.04.1996 (72)Inventor : KUNUGIZA MOTOYASU
HIRATA KEIICHIRO

(54) EXPANDABLE FLAME-RETARDANT COMPOSITION AND PRODUCTION OF EXPANDED MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an expandable flame-retardant composition which develops very excellent flame-retardant effects as compared with a composition made flame-retardant by the addition of a flame retardant by using a specified isocyanate compound, an amidine compound, a blowing agent, and a curing catalyst.

SOLUTION: This composition essentially consists of a polyfunctional isocyanate compound, an amidine compound, a blowing agent, and a curing catalyst. The amidine compound is desirably one having an acyclic amidine structure, more desirably one in which all of the bonds on the nitrogen atoms constituting the amidine bond are bonded to alkyls or aryls, still more desirably an N-phenyl-N'-dialkylformamidine.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278861

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/38	NDR		C 0 8 G 18/38	NDR
18/16	NFU		18/16	NFU
18/76	NFH		18/76	NFH
C 0 8 J 9/02	CFF		C 0 8 J 9/02	CFF
9/14	CFF		9/14	CFF
審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-91093

(22) 出願日 平成8年(1996)4月12日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 梶座 基安

大阪府吹田市桃山台3-7-6

(72) 発明者 平田 敬一郎

大阪府泉大津市東助松町3-3-31

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 発泡性難燃組成物及び発泡成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 難燃剤添加型の硬質ウレタンフォームの難燃性を高める。

【解決手段】 DMFとTDIとを反応させて得られるアミジン化合物、発泡剤、硬化触媒の混合物に、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等の多官能性イソシアネート化合物を配合し、次いで型に導入して発泡成形体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 多官能性イソシアネート化合物、
(B) アミジン化合物、(C) 発泡剤、及び、(D) 硬化触媒を必須成分とすることを特徴とする発泡性難燃組成物。

【請求項2】 アミジン化合物(B)が、非環状アミジン構造を有するものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 アミジン化合物(B)が、アミジン結合を形成する窒素原子上の結合の全てがアルキル基又はアリール基と結合するものである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 アミジン化合物(B)が、N-フェニル-N'-ジアルキルホルムアミジンである請求項3記載の組成物。

【請求項5】 多官能性イソシアネート化合物(A)が、芳香族ポリイソシアネートである請求項1~4の何れか1つに記載の組成物。

【請求項6】 多官能性イソシアネート化合物(A)とアミジン化合物(B)との配合割合が、イソシアネート基1モルに対して、アミジン結合0.1~0.5モルとなる割合である請求項1~5の何れか1つに記載の組成物。

【請求項7】 硬化触媒(D)が、有機イソシアネートの3量化触媒である請求項1~6の何れか1つに記載の組成物。

【請求項8】 発泡剤(C)が、沸点10~50℃のものである請求項1~7の何れか1つに記載の組成物。

【請求項9】 (B) アミジン化合物、(C) 発泡剤及び(D) 硬化触媒を必須成分とする混合液に、(A) 多官能性イソシアネート化合物を加え、次いで型に導入し発泡硬化させることを特徴とする発泡成形体の製造方法。

【請求項10】 アミジン化合物(B)が、非環状アミジン構造を有するものである請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 アミジン化合物(B)の使用割合が、多官能性イソシアネート化合物(A)中のイソシアネート基1モルに対して、アミジン結合0.1~0.5モルとなる割合である請求項9又は10記載の製造方法。

【請求項12】 硬化触媒(D)が、有機イソシアネートの3量化触媒である請求項9、10又は11記載の製造方法。

【請求項13】 発泡剤(C)が、沸点10~50℃のものである請求項9、10、11又は12記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はビル等建築物の断熱体として有用な発泡性難燃組成物及び発泡成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、硬質ポリウレタンフォームは

建築材料をはじめ生活用品全般の広い分野で使われているが、可燃性であるためにそのままでは難燃性の要求される建築材料には適用できず、その為、難燃化の方法として、これまでハロゲン化合物やリン酸エステル等の難燃剤を添加する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、難燃剤の添加による方法では十分に硬質ウレタンフォームの難燃性を高められず、特に建築材料分野における使用が困難なものであった。

【0004】 本発明が解決しようとする課題は、難燃剤添加型の難燃化法に比べ、極めて優れた難燃効果を発現する発泡性難燃組成物を提供することにある。

【0005】

【解決するための手段】 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A) 多官能性イソシアネート化合物に(B) アミジン化合物を併用することにより、発泡時にフォーム構造中に環構造が導入され、その結果、強度低下を招くことなく、優れた難燃効果を発現することを見だし本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、(A) 多官能性イソシアネート化合物、(B) アミジン化合物、(C) 発泡剤、及び、(D) 硬化触媒を必須成分とすることを特徴とする発泡性難燃組成物、及び、

【0007】 (B) アミジン化合物、(C) 発泡剤及び(D) 硬化触媒を必須成分とする混合液に、(A) 多官能性イソシアネート化合物を加え、次いで型に導入し発泡硬化させることを特徴とする発泡成形体の製造方法に関する。

【0008】 多官能性イソシアネート化合物(A)としては従来、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート等の製造に用いられているものを同様に使用可能であり、脂肪族、脂環族、芳香族等の多官能性イソシアネート化合物を単独で或いは2種以上の混合系のいずれも用いることができる。

【0009】 例としては、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、モルフォリンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、3, 9-ビス(3-イソシアネートプロピル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルスルホンジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルスルホンジイソシアネート、3, 3'-ジメチ

ル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、
 3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイ
 ソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビス
 フェニルジイソシアネート、4, 4'-ビスフェニルジ
 イソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p
 -フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイ
 ソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m
 -キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソ
 シアネート、水添メチレンジフェニルジイソシアネ
 ート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタ
 レンジイソシアネート、2, 2-ジメチルフェニルメ
 タン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニ
 ルスルフィッドジイソシアネート、アゾベンゼン-4,
 4'-ジイソシアネート、2-ニトロビフェニル-4,
 4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポ
 リイソシアネート、4, 4', 4"-トリイソシアネ
 ートトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトライ
 ソシアネート-4, 4'-ジメチルジフェニルメタン、
 2, 4, 4'-ジフェニルエーテルトリイソシアネ
 ート、トリス(4-メチル-3-イソシアネートフェニ
 ル)イソシアヌレート等のポリイソシアネートが挙げら
 れ、これらは単独に或いは併用して用いる事ができる。
 中でも、芳香族ポリイソシアネートが、難燃性がより優
 れたものとなる為好ましい。例としては、2, 2'-ジ
 メチルフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、
 4, 4', 4"-トリイソシアネートトリフェニルメタ
 ン、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェ
 ニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ポリメチレ
 ンポリフェニルポリイソシアネート、アゾベンゼン-
 4, 4'-ジイソシアネート、2-ニトロビフェニル-
 4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルス
 ルホンジイソシアネート等が挙げられる。

【0010】アミジン化合物(B)としては、特に限定
 されず、例えばイソシアネートのウレタン化触媒として
 汎用的に用いられるイミダゾール、ジアザビシクロウン
 デセン、ジアザビシクロノネン等の化合物も使用できる
 が、これらの化合物はアミジン結合が環構造の一部とし
 て含まれるためイソシアネートと反応して環構造をとり
 にくく反応性が低くなる。従って、本発明においては、
 非環状構造のアミジン化合物が、イソシアネートと反応
 によってフォーム構造中に環構造を取り入れることが容
 易になる点から好ましい。また、安定性の点から窒素原
 子上の結合の全てがアルキル基又はアリール基と結合す
 るものであることが好ましい。この様な非環状構造であ
 って、かつ、窒素原子上の結合の全てがアルキル基又は
 アリール基と結合するアミジン化合物としては、例え
 ば、N, N-ジメチルホルムアミジン、N, N-ジメチ
 ルアセトアミジン、N, N-ジエチルホルムアミジン、
 N, N, N-トリメチルアセトアミジン、N, N-ジメ
 チル-N'-ベンジルアセトアミジン、N, N-ジシク

ロヘキシル-N'-メチルアセトアミジン、N, N-ジ
 メチル-N'-シクロヘキシルホルムアミジン等の非環
 状アミジン化合物、或は、前記の多官能性イソシアネ
 ート化合物(A)として例示したポリイソシアネート化
 合物とジメチルホルムアミドとの反応物であるアミジン化
 合物が挙げられる。

【0011】これらのなかでも特に、芳香族ポリイソシ
 アネートとジメチルホルムアミドとの反応物であるN-
 フェニル-N'-ジアルキルホルムアミジンが難燃効
 果が優れる点から好ましく、具体的には、4, 4'-ジ
 フェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニ
 ルエーテルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニル
 ロパンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニル
 ホンジイソシアネート、3, 3'-ジフェニル
 ホンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジ
 フェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ
 -4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,
 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビスフェニルジイソシア
 ネート、4, 4'-ビスフェニルジイソシアネート、m
 -フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソ
 シアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2,
 6-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソ
 シアネート、p-キシリレンジイソシアネート、水添メ
 チレンジフェニルジイソシアネート、ビフェニル-4,
 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネ
 ート、2, 2-ジメチルフェニルメタン-4, 4'-ジイ
 ソシアネート、4, 4'-ジフェニルスルフィッドジイ
 ソシアネート、アゾベンゼン-4, 4'-ジイソシアネ
 ート、2-ニトロビフェニル-4, 4'-ジイソシアネ
 ート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、
 4, 4', 4"-トリイソシアネートトリフェニルメタ
 ン、2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート-4,
 4'-ジメチルジフェニルメタン、2, 4, 4'-ジ
 フェニルエーテルトリイソシアネート及びトリス(4-メ
 チル-3-イソシアネートフェニル)イソシアヌレート
 等の多官能性イソシアネート化合物と、ジメチルホルム
 アミドとの反応物が挙げられる。これらのなかでも特に
 2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレン
 ジイソシアネート及び4, 4'-ジフェニルメタンジイ
 ソシアネートから選ばれるジイソシアネートとジメチル
 ホルムアミドとの反応物が難燃性の点から好ましい。

【0012】発泡剤(C)としては、特に限定されるも
 のではないが、例えば1, 1-ジクロロ-1-フルオロ
 -エタン、2, 2-ジクロロ-1-フルオロエタン等の
 フロン、ペンタン、シクロペンタン等の低沸点炭化水素
 化合物や水等の従来ウレタンフォームに用いられる発泡
 剤として公知なものが独立に或いは2種以上を併用して
 用いられる。水を使用する場合はアミジンが水に不安定
 であり分解するため配合後直ちにポリイソシアネートと
 反応させる必要がある。

【0013】硬化触媒(D)としては、特に限定されるものではないが、有機イソシアネートの三量化触媒がアミジン化合物のトリアジン環化においても優れた触媒効果を発現する為好ましい。

【0014】このような有機イソシアネートの三量化触媒としては、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、カプリル酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、アジピン酸カリウム、安息香酸ナトリウム等の炭素数が2~12のカルボン酸のアルカリ金属塩、オレイン酸カリウム等の炭素数が13以上のカルボン酸のアルカリ金属塩、ナトリウムフェノレートのようなカルボン酸以外の弱酸のアルカリ金属塩で示される弱塩基性物質、ナトリウムメトキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、アルカリ金属水酸化物等の強塩基性物質、サリチルアルデヒドとカリウムとのキレート化合物に代表されるキレート化合物、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸鉛、カプリル酸鉛等のカルボン酸のアルカリ金属塩以外の金属塩、N、N'、N''-トリス(ジアルキルミノアルキル)-ヘキサヒドロ-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、オルソ及びパラ-ジメチルアミノメチルフェノール、パラ-ジメチルアミノフェノール、ジアザビスクロウンデセン等の分子中に少なくとも1つの第3級窒素原子を有する第3級アミン類、又はその有機酸塩若しくは無機酸塩、トリエチルホスフィンで代表されるホスフィン類が使用できる。これらの触媒は単独で或いは2種以上の混合物としても使用できる。上記触媒で好ましいものはカルボン酸のアルカリ金属塩である。更に好ましくは炭素数2~12のカルボン酸のアルカリ金属塩と第3級アミン類の組合せて用いるものである。上記触媒の他に、必要に応じてトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン等の第3級アミン類、ジブチルチンジラウレート及びオクテン酸錫等の金属化合物のような三量化反応をそれ自体では相当程度には促進しないウレタン化触媒を併用することもできる。又、必要に応じて公知のトリエチレンジアミン等のイミド形成触媒、1-メチルフォスフォレンオキシド、1-フェニル-3-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、フォスホリン化合物、トリアジン化合物等のカルボジイミド化触媒を併用することも可能である。

【0015】本発明においては、上記の(A)~(D)の各成分の他にポリオールを併用して用いることでウレタン変性した発泡組成物を得ることができる。

【0016】ポリオールとしてはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ひまし油等の1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する脂肪族系、糖系、芳香族系及び、これらの混合系等の従来のポリウレタンの製造に際して用いられるものをアミジン化合物と併用して同様に使用可能である。

【0017】このようなポリオールは低分子量及び高分

子量のいずれであってもよく、例えばポリエーテルポリオールとしては、多価アルコール、多価フェノール、アミン類、ポリカルボン酸等の活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを付加した構造のものがあげられる。多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、ヘキサジオールなどの2価アルコール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ショ糖等の3価以上の多価アルコールがあげられる。

【0018】多価フェノールとしてはピロガロール、ハイドロキノン等の多価フェノール、ビスフェノールA等のビスフェノール類、フェノールとホルムアルデヒドの縮合物等があげられる。アミン類としてはアンモニア、モノ-、ジ-、及びトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、C1~C22のアルキルアミン類、C2~C6のアルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンやアニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアミン、ジフェニルエーテルジアミン等の芳香族アミン類、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン等の脂環式アミン類、複素環式アミン類などが挙げられる。

【0019】ポリカルボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸等の脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸等があげられる。これらの活性水素含有化合物は単独で或いは2種以上を併用して使用することもできる。上記活性水素含有化合物に付加するアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等があげられる。これらのアルキレンオキサイドは単独で或いは2種以上併用してもよく、併用する場合はブロック付加したもの、ランダム付加したもの、いずれであってもよい。

【0020】ポリエステルポリオールとしては多価アルコール(前記多価アルコール類等)とカルボン酸(前記ポリカルボン酸等)を反応させて得られる縮合ポリエステルポリオール、ラク톤の開環重合により得られるポリエステルポリオール、回収ポリエステルにノニルフェノールのエチレンオキシド付加物を加えたものがあげられる。以上のポリオールは単独或いは2種以上を併用して用いることが可能である。

【0021】ポリエポキシドとしては、レゾルシン、1, 6-ジヒドロキシナフタリン等のジグリシジルエーテル等の多価フェノール、多価ナフトール類のジグリシジルエーテル、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニ

ルスルフォンのジグリシジルエーテル等の多核フェノールのジグリシジルエーテル、ノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジペンテンジエポキシド等の脂環族ポリエポキシド、2, 4-トリレンジアミン、m-フェレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ポリメチレンポリフェニルポリアミンのグリシジル化合物等の芳香族第1級アミンのグリシジル誘導体、ペンタエリスリトールのポリグリシジルエーテル、ブタンジオールのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル等のポリオールAのグリシジルエーテル、2, 4, 6-トリグリシジル-S-トリアジン、2, 4, 6-トリグリシジル-S-トリアジン、1, 3, 5-トリグリシジルイソシアネート等の複素環系化合物のグリシジル誘導体等があげられる。これらのポリエポキシドを単独或いは2種以上をアミジン化合物と併用して用いることが可能である。

【0022】上記の各成分を含有する本発明の発泡性難燃組成物から目的とする発泡成形体を製造する方法としては、特に制限されないが、以下に詳述する本発明の発泡成形体の製造方法により製造することがこのましい。

【0023】即ち、(B) アミジン化合物、(C) 発泡剤、及び、(D) 硬化触媒を必須成分とする混合液に、(A) 多官能性イソシアネート化合物を加え、次いで型に導入し発泡硬化させることにより発泡成形体とすることができる。

【0024】ここで多官能性イソシアネート化合物(A)の使用量としては特に限定されるものではないが、(A)中のイソシアネート基1モルに対してアミジン結合が0.1モル~0.5モルとなる割合で用いることが好ましい。

【0025】また、上記の(A)~(D)の各成分の他にポリオールを併用して用いることでウレタン変性した発泡成形体を製造する場合には、(B)アミジン化合物、(C)発泡剤及び(D)硬化触媒と共に、ポリオールを予め混合して混合液とし、これに多官能性イソシアネート化合物(A)を加え、型に導入して発泡させる方法が挙げられる。

【0026】次に、上記の(A)~(D)の各成分の他にポリエポキシドを併用して用いることで、オキサゾリドン変性した発泡成形体を製造する場合には、(B)アミジン化合物、(C)発泡剤及び(D)硬化触媒と共に、ポリエポキシドを予め混合して混合液とし、これに多官能性イソシアネート化合物(A)を加え、型に導入して発泡させる方法が挙げられる。

【0027】アミジン化合物(B)の使用量は多官能性イソシアネート化合物(A)のイソシアネート基1モルに対し0.1モルから0.5モルが好ましい。即ち、0.1モル以上において、難燃性が著しく向上し、0.5

5モル以下において、賦型性に優れ、成形品外観の良好なものとなる。これらの性能のバランスに優れる点から0.2~0.4モルがさらに好ましい。

【0028】次に、触媒の使用量はアミジン化合物と多官能性イソシアネート化合物の総和100部に対し0.1~10部が用いられる。また、発泡剤の使用量は、目的とする発泡組成物の密度に応じて適宜選択すればよい。

【0029】

【実施例】以下に実施例で本発明を説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。部及び%は特に記述が無い限り重量を基準にする。

【0030】合成例1 (TDIアミジンの合成)

脱水したジメチルホルムアミド(DMF)760部とトリレンジイソシアネート(TDI)128部とを150℃の温度で10時間反応させた後、過剰のDMFを脱溶剤して、粘調なアミジン化合物(アミジン化合物A)を得た。

【0031】合成例2 (MDIアミジンの合成)

脱水したジメチルホルムアミド(DMF)760部とジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)170部とを150℃の温度で9時間反応させた後、過剰のDMFを脱溶剤して、粘調なアミジン化合物(アミジン化合物B)を得た。

【0032】実施例1及び2

上記合成例1、2で合成したアミジン化合物A、Bを用いて下記表1に示す配合で硬化触媒としてオクチル酸カリウム(商品名「ミニコK-45」活材ケミカル(株)社製)、トリス(ジアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-S-トリアジン(商品名「ミニコR-141」活材ケミカル(株)製)、シリコン系整泡剤(商品名「SH-193」東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)、発泡剤として1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、(商品名「HCF-141b」セントラルガラス(株)社製)を混合した溶液を調整し、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート;NCO含有率31.5%(商品名「PAPI-135」三菱化学ダウ(株)製)と混合し10秒間攪拌した。その混合物を200×225×240mmの木箱に注ぎフリー発泡体を作成した。

【0033】得られた発泡体より切り出した試験片を用いてフォーム密度、バーンスルーテスト、フライアビリティ、圧縮強度による物性評価を行った。

【0034】比較例1

ポリオールとして、ポリオールA(ポリエステルエーテルポリオール;水酸基価405)、難燃剤としてトリス(ベータクロロプロピル)フォスフェート(商品名「ファイロールPCF」ストウファー・ジャパン(株)社製)、硬化触媒としてオクチル酸カリウム、トリス(ジアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-S-トリアジン、シリコン系整泡剤、発泡剤としてHCF-141b及び

水を混合した溶液を調整し、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートと混合し10秒間攪拌した。その混合物を200×225×240mmの木箱に注ぎフリー発泡体を作成した。

【0035】得られた発泡体より切り出した試験片を用いてフォーム密度、バーンスルーテスト、フライアビリティ、圧縮強度による物性評価を行った。

【0036】物性評価

[バーンスルーテスト] Bureau of Mines Burn Through*

* Test に準じて行った。

[フライアビリティ] 木箱 (内寸(mm) 150×150×150) に試験片 (40×40×40mm) を3個入れ、試験用分散機 (東洋精機製作所 A-121901804、振動速度; 800cpm) で5分間振動させた。試験前後の重量減少率を測定。

[圧縮試験] JIS K-7220に準じて行った。

【0037】

【表1】

表1

	実施例			比較例
	1	2	3	1
PAPI135 (イソシアネート)	353.2	429.7	337.6	281.0
アミン化合物 A	71.9	35.0	—	—
アミン化合物 B	—	—	96.3	—
ポリオールA	—	—	—	124.0
ファイロールPCF (難燃剤)	—	—	—	24.8
ミノ R141 (触媒)	2.2	1.1	2.4	2.0
ミノ K-45 (触媒)	3.2	1.6	3.7	3.0
SH-193 (製泡剤)	1.1	0.5	2.4	1.9
HCFC-141b (発泡剤)	67.1	32.7	62.0	62.1
水 (発泡剤)	—	—	—	1.2
クリーptime (sec)	35	70	25	20
ゲルタイム (sec)	60	80	117	70
ライズタイム (sec)	120	140	140	85
タックフリータイム (sec)	265	150	160	90

【0038】

※ ※ 【表2】
表2

	実施例			比較例
	1	2	3	1
フリー発泡密度(g/cm ³)	0.030	0.060	0.031	0.0271
バーンスルーテスト				
貫炎時間 (sec)	1032	1593	1336	352
煙量 (目視)	少	少	少	少
煙色 (目視)	白煙	白煙	白煙	白煙
フライアビリティ				
重量減少率(%)	83.8	70.6	63.6	17.9
圧縮強度(kgf/cm ³)				
ライズ方向	1.64	1.95	1.82	2.03

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、難燃剤添加型の難燃化

法に比べ、極めて優れた難燃効果を発現する発泡性難燃組成物を提供できる。よって、本発明の組成物から得ら

れる硬質ウレタンフォームは、特に建築材料分野におい* * て極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
/(C 0 8 G 18/38 101:00)				
C 0 8 L 75:04				

EXPANDABLE FLAME-RETARDANT COMPOSITION AND PRODUCTION OF EXPANDED MOLDING

Publication number: JP9278861 (A)

Publication date: 1997-10-28

Inventor(s): KUNUGIZA MOTOYASU; HIRATA KEIICHIRO

Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEMICALS

Classification:

- international: *C08J9/02; C08G18/16; C08G18/30; C08G18/38; C08G18/76; C08J9/14; C08G101/00; C08G18/00; C08J9/00; (IPC1-7): C08G18/38; C08G18/16; C08G18/76; C08J9/02; C08J9/14; C08G18/38; C08G101/00; C08L75/04*

- European:

Application number: JP19960091093 19960412

Priority number(s): JP19960091093 19960412

Abstract of JP 9278861 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an expandable flame-retardant composition which develops very excellent flame-retardant effects as compared with a composition made flame-retardant by the addition of a flame retardant by using a specified isocyanate compound, an amidine compound, a blowing agent, and a curing catalyst. **SOLUTION:** This composition essentially consists of a polyfunctional isocyanate compound, an amidine compound, a blowing agent, and a curing catalyst. The amidine compound is desirably one having an acyclic amidine structure, more desirably one in which all of the bonds on the nitrogen atoms constituting the amidine bond are bonded to alkyls or aryls, still more desirably an N-phenyl-N'-dialkylformamidine.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide